(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0036789
(43) 공개일자 2020년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0119770
(22) 출원일자 2019년09월27일
심사청구일자 2020년02월04일
(30) 우선권주장
1020180116475 2018년09월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
오정우
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이철행
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김형태
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로 1.2M 내지 3.3M의 리튬염, 에틸렌 카보네이트로 이루어진 제1 유기용매, 에틸렌 카보네이트를 제외한 제2 유기용매 및 제1 첨가제로 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하며, 상기 제1 유기용매는 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 12 중량%로 포함되는 비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 2300/0037 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

1.2M 내지 3.3M의 리튬염,

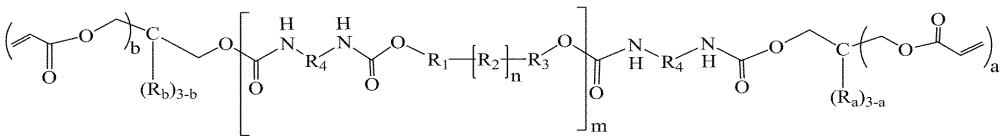
에틸렌 카보네이트로 이루어진 제1 유기용매,

에틸렌 카보네이트를 제외한 제2 유기용매, 및

제1 첨가제로 하기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하며,

상기 제1 유기용매는 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 12 중량%로 포함되는 것인 비수성 전해액.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R_1'-O-이고, 이때 R_1'은 적어도 하나 이상의 불소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

R_2은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R_2'-O-이고, 이때 R_2'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,

R_3은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R_3'-O-이고, 이때 R_3'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

R_4은 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기고,

R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,

m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 5 중 어느 하나의 정수이고,

a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 리튬염의 농도는 1.5M 내지 3.3M인 것인 비수성 전해액.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제1 유기용매는 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것인 비수성 전해액.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제2 유기용매는 에틸렌 카보네이트를 제외한 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 카보네이트계 유기용매, 선형 에스테르계 유기용매, 및 환형 에스테르계 유기용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 유기용매인 것인 비수성 전해액.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제2 유기용매는 선형 카보네이트계 유기용매인 것인 비수성 전해액.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 올리고머에서, R_1은 R_1'-O-이고, 이때 R_1'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고, R_2은 R_2'-O-이고, 이때 R_2'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며, R_3은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며, 상기 R_4은 지방족 탄화수소기인 것인 비수성 전해액.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

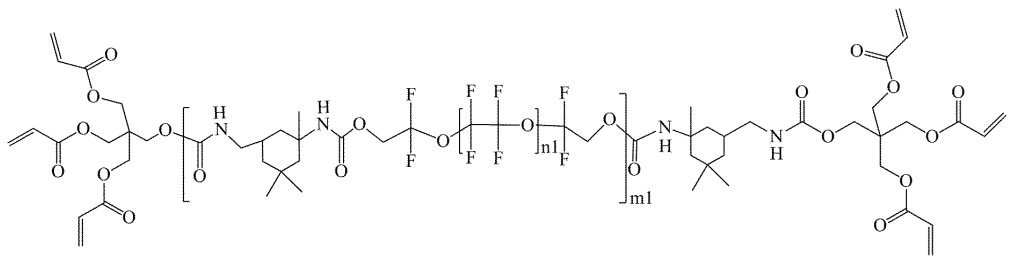
상기 화학식 1에서, R_1은 R_1'-O-이고, 이때 R_1'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_2은 R_2'-O-이고, 이때 R_2'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이며, R_3은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이며, 상기 R_4은 지방족 탄화수소기인 것인 비수성 전해액.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 하기 화학식 1a로 표시되는 올리고머인 것인 비수성 전해액:

[화학식 1a]



상기 화학식 1a에서,

m1 및 n1은 각각 독립적으로 1 내지 5 중 어느 하나의 정수이다.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 제1 첨가제는 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 22 중량%로 포함되는 것인 비수성 전해액.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 비수성 전해액은 탄소수 9 이하의 불소 함유 방향족 화합물, 불포화 결합을 가지는 탄산 에스테르 화합물 및 산무수물 중 적어도 하나 이상의 화합물을 더 포함하는 것인 비수성 전해액.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 탄소수 9 이하의 불소 함유 방향족 화합물은 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 1,3,5-트리플루오로벤젠, 1,2,3,4-테트라플루오로벤젠, 1,2,3,5-테트라플루오로벤젠, 1,2,4,5-테트라플루오로벤젠, 펜타플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠, 2-플루오로톨루엔, 3-플루오로톨루엔, 4-플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,6-디플루오로톨루엔, 3,4-디플루오로톨루엔, 벤조트리플루오라이드, 2-플루오로벤조 트리플루오리드, 3-플루오로벤조 트리플루오리드, 4-플루오로벤조 트리플루오리드, 3-플루오로-o-자일렌, 4-플루오로-o-자일렌, 2-플루오로-m-자일렌, 5-플루오로-m-자일렌, 2-메틸벤조 트리플루오리드, 3-메틸벤조 트리플루오리드, 4-메틸벤조 트리플루오리드 및 옥타플루오로톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 탄소수 9 이하의 불소 함유 방향족 화합물과 불포화 결합을 가지는 탄산 에스테르 화합물 및 산무수물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 비수성 전해액.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 탄소수 9 이하의 불소 함유 방향족 화합물은 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것인 비수성 전해액.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 불포화 결합을 가지는 탄산 에스테르 화합물은 비닐렌 카보네이트, 메틸 비닐렌 카보네이트, 에틸 비닐렌 카보네이트, 4,5-디메틸비닐렌 카보네이트, 4,5-디에틸 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로메틸 비닐렌 카보네이트, 4-비닐 에틸렌 카보네이트, 4-메틸-4-비닐 에틸렌 카보네이트, 4-에틸-4-비닐 에틸렌 카보네이트, 4-n-프로필-4-비닐 에틸렌 카보네이트, 5-메틸-4-비닐 에틸렌 카보네이트, 4,4-디비닐 에틸렌 카보네이트, 4,5-디비닐 에틸렌 카보네이트, 4,4-디메틸-5-메틸렌 에틸렌 카보네이트 및 4,4-디에틸-5-메틸렌 에틸렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 비수성 전해액.

청구항 14

청구항 10에 있어서,

상기 불포화 결합을 가지는 탄산 에스테르 화합물은 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것인 비수성 전해액.

청구항 15

청구항 10에 있어서,

상기 산무수물은 숙신산 무수물, 글루타르 무수물, 말레산 무수물, 무수시트라콘산, 글루타콘의 무수물, 이타코닉 무수물, 다이글라이콜성 무수물, 시클로헥산디카르복실 무수물, 시클로펜탄테트라카르복실릭 디안히드라이드 및 페닐숙시닉 무수물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 비수성 전해액.

청구항 16

청구항 10에 있어서,

상기 산무수물은 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것인 비수성 전해액.

청구항 17

청구항 1의 비수성 전해액을 포함하는 것인 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고온 및 저온 안정성이 향상된 비수성 전해액 및 이를 포함함으로써 고온 저장 특성과 저온 출력 특성 및 사이클 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있으며, 이러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 전압을 가지는 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지는 전극 활물질을 적당한 두께로 집전체에 도포하거나, 또는 상기 전극 활물질 자체를 적당한 길이의 필름 형상으로 형성한 다음, 절연체인 세퍼레이터와 함께 감거나 적층하여 전극조립체를 제조하고, 이를 캔 또는 이와 유사한 용기에 수납한 다음, 전해질을 주입하는 과정에 의해 제조된다.

[0004] 이러한 리튬 이차전지는 양극의 리튬 금속 산화물로부터 리튬 이온이 음극의 흑연 전극으로 삽입(intercalation)되고 탈리(deintercalation)되는 과정을 반복하면서 충방전이 진행된다. 이때 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 전극과 반응하여 Li_2CO_3, LiO, LiOH 등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다.

[0005] 이러한 피막을 고체 전해질(Solid Electrolyte Interface; SEI) 막이라고 하는데, 충전 초기에 형성된 SEI 막은 충방전 중 리튬 이온과 탄소 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아준다. 또한, 이온 터널(Ion Tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킨다. 이온 터널은 리튬 이온을 용매화(solvation)시켜 함께 이동하는 분자량이 큰 전해액의 유기용매들이 탄소 음극에 함께 코인터컬레이션되어 탄소 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아 주는 역할을 한다.

[0006] 따라서, 리튬 이차 전지의 고온 저장 특성 및 사이클 수명 특성을 향상시키기 위해서는, 반드시 리튬 이차 전지

의 음극에 견고한 SEI 피막을 형성하여야만 한다. SEI 피막은 최초 충전시 일단 형성되고 나면 이후 전지 사용에 의한 충방전 반복시 리튬 이온과 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아주며, 전해액과 음극 사이에서 리튬 이온만을 통과시키는 이온 터널(Ion Tunnel)로서의 역할을 수행하게 된다.

[0007] 종래 전해액에 포함되는 비수성 유기 용매, 전해액 첨가제 또는 리튬염의 종류 또는 투입량을 필요량으로 조절하여, 고온 저장 시 양극 표면이 분해되거나 SEI 막의 열화로 음극과 전해액의 지속적인 반응에 의해 이차전지의 비가역 용량이 증가하고 출력 특성이 저하되는 문제가 있었다.

[0008] 이를 개선하기 위하여, 흑연 재료와 비가역적인 분해 반응을 일으킬 수 있는 프로필렌 카보네이트 용매 대신 출력 특성을 향상시킬 수 있는 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate; EC)를 기본으로 포함하는 유기용매가 사용되어 왔다.

[0009] 하지만, 상기 에틸렌 카보네이트는 녹는점이 높아서 사용 온도가 제한되어 있고, 고온 특성은 유지하기 어려운 문제가 있으며, 저온에서 상당한 전지 성능 저하를 가져오는 단점이 있다.

[0010] 이에, 유기용매로 에틸렌 카보네이트를 사용하는 경우 야기될 수 있는 단점을 개선하여, 고온 저장 특성 및 사이클 수명 특성이 향상된 비수성 전해액을 제공하기 위한 기술 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제2017-0110995호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 특정 구조의 올리고머를 포함하는 동시에, 제1 유기용매인 에틸렌 카보네이트 함량을 최소화하여 고온 및 저온 안정성이 향상된 비수성 전해액을 제공하고자 한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 비수성 전해액을 포함함으로써, 고온 저장 특성과 저온 출력 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는

[0015] 1.2M 내지 3.3M의 리튬염,

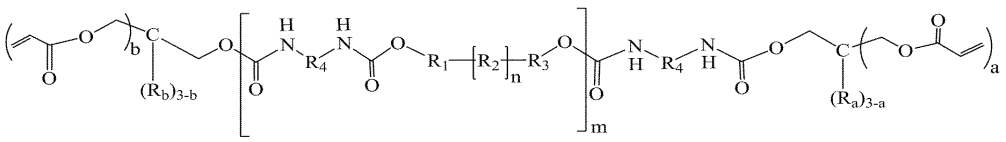
[0016] 에틸렌 카보네이트로 이루어진 제1 유기용매,

[0017] 에틸렌 카보네이트를 제외한 제2 유기용매, 및

[0018] 제1 첨가제로 하기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하며,

[0019] 상기 제1 유기용매는 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 12 중량%로 포함되는 비수성 전해액을 제공한다.

[0020] [화학식 1]

[0021] 

[0022] 상기 화학식 1에서,

[0023] R_1은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R_1'-O-이고, 이때

R_1'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

[0024] R_2은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R_2'-O-이고, 이때 R_2'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,

[0025] R_3은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R_3'-O-이고, 이때 R_3'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

[0026] R_4은 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기고,

[0027] R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,

[0028] m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 5 중 어느 하나의 정수이고,

[0029] a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이다.

[0031] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에서는 본 발명에 따른 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 비수성 전해액은 고농도 리튬염과 특정 구조의 올리고머를 포함하여, 비수성 전해액의 함침성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 비수성 전해액은 산화 안정성 및 열적 안전성이 낮은 에틸렌 카보네이트를 10 중량% 이하로 포함하여, 고율 충방전 시 Li 이온 고갈에 의한 저항을 감소시켜, 고온 및 저온 안정성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 특정 구조의 올리고머와 10 중량% 이하의 에틸렌 카보네이트를 포함하는 본 발명의 비수성 전해액을 사용하면, 고온 저장 특성 및 저온 출력 특성과 사이클 수명 특성이 향상된 이차전지를 구현할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0034] 한편, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0035] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0036] 본 명세서에서, "%"는 명시적인 다른 표시가 없는 한 중량%를 의미한다.

[0037] 본 발명을 설명하기에 앞서, 명세서 내에서 "탄소수 a 내지 b"의 기재에 있어서, "a" 및 "b"는 구체적인 작용기에 포함되는 탄소 원자의 개수를 의미한다. 즉, 상기 작용기는 "a" 내지 "b" 개의 탄소원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, "탄소수 1 내지 5의 알킬렌기"는 탄소수 1 내지 5의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌기, 즉 $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2(CH_2)CH-$, $-CH(CH_2)CH_2-$ 및 $-CH(CH_2)CH_2CH_2-$ 등을 의미한다.

[0038] 이때, 상기 "알킬렌기"라는 용어는 분지된 또는 분지되지 않은 2가의 불포화 탄화수소기를 의미한다. 일 구현예에서, 상기 알킬렌기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 상기 알킬렌기는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, 부틸렌기, 이소부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 3-펜틸렌기 등을 포함하나, 이들로 한정되지 않으며, 이들 각각은 다른 구현예에서 선택적으로 치환될 수 있다.

[0039] 또한, 본 명세서에서, "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 탄소에 결합된 적어도 하나 이상의 수소가 수소 이외의 원소로 치환된 것을 의미하며, 예를 들면, 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 불소 원소로 치환된 것을 의미한다.

[0040] 또한, 본 발명에서 특별한 언급이 없는 한 " * "는 동일하거나, 상이한 원자 또는 화학식의 말단부 간의 연결된 부분을 의미한다.

[0041] 또한, 본 명세서에서, "분자량"이란 별도의 정의가 없는 한, 중량평균분자량(Mw)을 의미한다.

[0043] 본 발명자들은 유기용매로 산화 안정성 및 열적 안전성이 낮은 에틸렌 카보네이트를 포함하는 비수성 전해액의 고온 및 저온 특성을 향상시키기 위해 연구를 거듭한 결과, 특정 구조의 올리고머를 포함하는 동시에, 산화 안정성 및 열적 안전성이 낮은 에틸렌 카보네이트 함량을 10 중량% 이하로 조절하는 경우, 더욱이 1.2M 이상의 고농도 리튬염을 포함하는 경우, 비수성 전해액의 고온 저장 특성 및 저온 출력 특성이 향상됨을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[0045] **비수성 전해액**

[0046] 구체적으로, 본 발명의 비수성 전해액은

[0047] 1.2M 내지 3.3M의 리튬염,

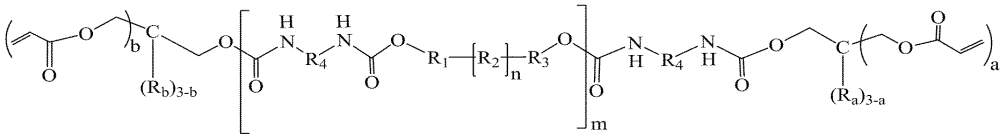
[0048] 에틸렌 카보네이트로 이루어진 제1 유기용매,

[0049] 에틸렌 카보네이트를 제외한 제2 유기용매, 및

[0050] 제1 첨가제로 하기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하며,

[0051] 상기 제1 유기용매는 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 12 중량%로 포함된다.

[0052] [화학식 1]



[0053]

[0054] 상기 화학식 1에서,

[0055] R_1은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R_1'-O-이고, 이때 R_1'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

[0056] R_2은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R_2'-O-이고, 이때 R_2'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,

[0057] R_3은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R_3'-O-이고, 이때 R_3'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

[0058] R_4은 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기고,

[0059] R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,

[0060] m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 5 중 어느 하나의 정수이고,

[0061] a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이다.

[0063] **(1) 리튬염**

[0064] 상기 리튬염은 일반적인 비수성 전해액에 사용되는 리튬염으로서, 구체적으로 상기 리튬염은 양이온으로 Li^+를 포함하고, 음이온으로 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, ClO_4^-, BF_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, $BF_2C_2O_4^-$,

$BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 포함할 수 있으며, 이들 외에도 리튬 이차전지의 전해액에 통상적으로 사용되는 리튬염이 제한 없이 사용할 수 있다.

[0065] 구체적으로, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiAlCl_4$, $LiAlO_4$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCH_3CO_2$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiCH_3SO_3$, LiFSI (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide, $LiN(SO_2F)_2$), LiBETI (lithium bisperfluoroethanesulfonimide, $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$ 및 LiTFSI (lithium (bis)trifluoromethanesulfonimide, $LiN(SO_2CF_3)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있으며, 더욱 구체적으로 $LiPF_6$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $Li(FSO_2)_2N$, 및 $Li(CF_3CF_2SO_2)_2N$로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0066] 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 1.2M 이상, 예컨대 1.2M 내지 3.3M, 구체적으로 1.5M 내지 3.3M, 더욱 구체적으로 2M 내지 3.2M일 수 있다.

[0067] 현재 대부분의 이차전지에서 전기화학적(ex. 과충전) 또는 화학적(ex. Hot box) 반응에 의해 생성되는 반응열이 전지의 내부 온도를 높이고, 그 온도가 발화점 이상의 온도까지 도달하게 되면 주변의 산소와 결합해 열폭주(thermal-runaway) 현상으로 이어져 이차전지가 발화되는 문제가 있다. 이에, 이차전지의 고온 안전성을 높이기 위하여 전해질의 발열량을 낮추는 것은 매우 중요한 요인으로 대두되고 있다.

[0068] 본 발명의 비수성 전해액의 경우, 1.2M 이상, 특히 1.5M 이상의 고농도 리튬염을 포함함으로써, 고율 충방전 시 리튬 이온의 고갈에 의한 저항을 감소시킬 수 있다.

[0069] 더욱이, 본 발명의 비수성 전해액에서, 상기 리튬염의 농도가 상기 범위를 만족하는 경우, 비수성 전해액 중에 존재하는 리튬 양이온의 증가로 인해 높은 리튬 양이온 (Li^+)의 이온전달 특성 (즉, 양이온 수송률(transference number))을 확보할 수 있고, 리튬 이온의 확산 저항 감소 효과를 달성하여 사이클 용량 특성 향상 효과를 구현할 수 있다. 이때, 리튬염의 농도가 3.3M 이하, 구체적으로 3.2M 이하인 경우 리튬 이온의 이동 속도를 확보하면서, 전해액의 점도의 상승을 방지할 수 있다. 한편, 리튬염의 최대 농도가 3.3M을 초과하는 경우, 비수성 전해액의 점도가 과도하게 증가되어 전해액 함침성이 저하될 수 있다.

[0071] **(2) 제1 유기용매**

[0072] 상기 제1 유기용매로는 에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있으며, 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 12 중량%, 구체적으로 1 중량% 내지 10 중량%, 더욱 구체적으로 3 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

[0073] 상기 에틸렌 카보네이트 고유전상수를 가지는 용매로서, 전해액에 사용되는 경우 전해액의 이온전도도를 높여 출력 특성을 향상시킬 수 있다는 이점이 있다. 다만, 상기 에틸렌 카보네이트의 경우, 녹는점이 높고, 고온에서 특성을 유지하기 어렵기 때문에, 사용 온도가 제한되어 있고, 고온 저장 시에 산화 안정성 및 열적 안정성이 감소하는 단점이 있다.

[0074] 이에, 본 발명에서는 상기 제1 유기용매인 에틸렌 카보네이트를 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 12 중량% 이하, 구체적으로 10 중량% 이하로 포함함으로써, 비수성 전해액의 이온전도도를 높여 출력 특성을 확보하는 동시에, 비수성 전해액의 고온 저장 특성 및 저온 출력 특성을 확보할 수 있다. 한편, 제1 유기용매인 에틸렌 카보네이트 함량이 0.1 중량% 미만으로 포함되면, 견고한 SEI 피막 형성이 어렵기 때문에, 음극과 전해액의 지속적인 부반응에 의해 이차전지의 비가역 용량이 증가하고, 출력 특성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 에틸렌 카보네이트의 함량이 10 중량% 이상, 특히 12 중량%를 초과하면, 비수성 전해액의 산화안정성 및 저온 성능이 열위되기 때문에, 과충전 및 핫 박스와 같이 비수성 전해액의 산화 및 분해 반응에 영향을 주는 발열 환경하에서 비수성 전해액의 저장 특성 및 사이클 수명 특성 등이 저하되는 경향을 나타낸다

[0076] **(3) 제2 유기용매**

[0077] 상기 제2 유기용매는 이차전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있고, 첨가제와 함께 목적하는 특성을 발휘할 수 있는 것이라면 특별히 제한하지 않으며, 구체적으로 에틸렌 카보네이트를 제외한 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 카보네이트계 유기용매, 선형 에스테르계 유기용매, 및 환형 에스테르계 유기용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 유기용매를 포함할 수 있다.

[0078] 상기 에틸렌 카보네이트를 제외한 환형 카보네이트계 유기용매는 그 구체적인 예로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 포함할 수 있다.

[0079] 또한, 상기 선형 카보네이트계 유기용매는 그 구체적인 예로 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 유기용매를 포함할 수 있으며, 이 중에서도 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 포함할 수 있다.

[0080] 상기 선형 에스테르계 유기용매는 그 구체적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 유기용매를 포함할 수 있다.

[0081] 상기 환형 에스테르계 유기용매는 그 구체적인 예로 γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-카프로락톤, σ-발레로락톤 및 ε-카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 유기용매를 포함할 수 있다.

[0082] 구체적으로, 본 발명에서는 높은 이온 전도율을 갖는 비수성 전해액을 제조하기 위하여, 제1 유기용매와 함께 저점도 및 저유전율을 가지는 선형 카보네이트계 유기용매를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

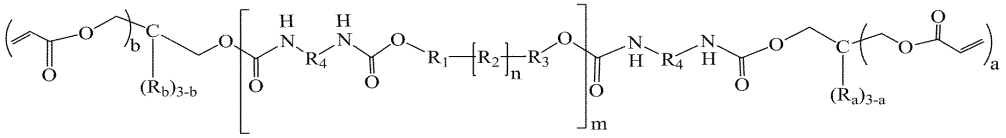
[0083] 또한, 본 발명에서는 상기 제1 유기용매와 선형 카보네이트계 유기용매의 혼합 용매에 제1 용매를 제외한 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 에스테르계 유기용매 및 환형 에스테르계 유기용매 중 적어도 하나 이상의 유기용매를 추가로 포함할 수도 있다

[0084] 상기 제2 유기용매는 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 제1 유기용매 및 첨가제를 제외한, 잔량으로 포함될 수 있다.

[0086] **(4) 제1 첨가제**

[0087] 본 발명의 비수성 전해액은 점도 및 표면 장력을 낮추기 위하여, 제1 첨가제로 하기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함할 수 있다.

[0088] [화학식 1]

[0089] 

[0090] 상기 화학식 1에서,

[0091] R_1은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R_1'-O-이고, 이때 R_1'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

[0092] R_2은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R_2'-O-이고, 이때 R_2'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,

[0093] R_3은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R_3'-O-이고, 이때 R_3'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

[0094] R_4은 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기고,

[0095] R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,

[0096] m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 5 중 어느 하나의 정수이고,

[0097] a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이다.

[0099] 일반적으로 비수성 전해액 내 리튬염이 1.2M 이상의 고농도 포함되는 경우, 비수성 전해액의 점도가 증가하면서 전해질 젖음 특성이 저감될 수 있다. 본 발명에서는 제1 첨가제로 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함함으로써, 고농도 리튬염에 의해 증가된 비수성 전해액의 점도 및 표면 장력을 낮출 수 있다.

[0100] 즉, 종래 비수성 전해액에 사용되는 일반적인 알킬렌 옥사이드 골격을 가지는 폴리머의 경우, 환원안전성이 낮아 초기 충전시에 음극 표면에 고온에서 쉽게 파괴되는 피막을 형성한다. 이러한 피막은 부반응을 야기하여 전극과 전해액 사이의 계면 저항을 증가시키는 단점이 있다.

[0101] 반면에, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 올리고머는 주쇄의 양 말단에 자체적으로 가교 결합을 형성할 수 있는 친수성기인 아크릴레이트 작용기를 포함하는 동시에, 주쇄 내에 소수성 부분인 우레탄(-N-C(O)O-)기 및 불소 치환 알킬렌기를 포함하고 있기 때문에, 친수성 부분인 양극 또는 분리막(SRS층)과 소수성 부분인 음극 또는 분리막 원단과 균형적인 친화성을 나타내어 계면활성제 역할을 부여할 수 있다.

[0102] 따라서, 본 발명의 비수성 전해액은 1.2M 이상, 특히 1.5M 이상의 고농도 리튬염을 포함하여 점도가 증가함에도 불구하고, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 더 포함함으로써, 전극과의 표면 장력을 낮춰 계면 저항을 개선할 수 있기 때문에, 전극 및 분리막에 대한 전해액 함침성 향상 효과를 가져올 수 있다.

[0103] 더욱이, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 전기화학적으로 안정하여 환원 안전성이 높을 뿐만 아니라, 리튬염을 해리하는 능력을 보유하고 있어 음극 표면에서의 환원 반응을 최소하고, 리튬 이온 이동성을 향상시킬 수 있다.

[0104] 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하는 본 발명의 비수성 전해액의 경우, 종래 비수성 전해액 제조 시에 상용화되었던 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 또는 부틸렌 옥사이드 등의 알킬렌 옥사이드 골격을 가지는 폴리머, 또는 디알킬 실록산, 플루오로실록산, 또한 이들의 유닛을 가진 블록 공중합체 및 그라프트 중합체 등을 사용한 비수성 전해액과 비교하여 전극과의 부반응은 감소되고, 전극과 전해질 사이의 계면 안전성 효과를 개선하여, 리튬 이차전지의 초기 출력 특성 및 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0106] 한편, 상기 화학식 1에서, 상기 R_4는 지방족 탄화수소기일 수 있다.

[0107] 상기 지방족 탄화수소기는 지환족 탄화수소기 또는 선형 탄화수소기를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 지환족 탄화소수기는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

[0108] 상기 선형 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕실렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

[0109] 또한, 상기 화학식 1에서, 상기 R_4는 방향족 탄화수소기일 수 있다.

[0110] 상기 방향족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기를 들 수 있다.

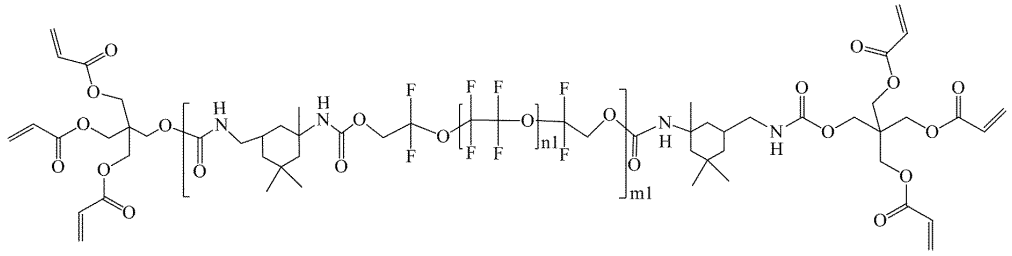
[0111] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R_1은 R_1'-O-이고, 이때 R_1'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고, R_2은 R_2'-O-이고, 이때 R_2'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며, R_3은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1

내지 5의 알킬렌기이며, 상기 R_4은 지방족 탄화수소기일 수 있다.

[0112] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R_1은 R_1'-O-이고, 이때 R_1'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_2은 R_2'-O-이고, 이때 R_2'은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이며, R_3은 적어도 하나 이상의 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이며, 상기 R_4은 지방족 탄화수소기일 수 있다.

[0113] 더욱 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 하기 화학식 1a로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[0114] [화학식 1a]



[0115]

[0116] 상기 화학식 1a에서,

[0117] m1 및 n1은 각각 독립적으로 1 내지 5 중 어느 하나의 정수이다.

[0118] 구체적으로, 상기 화학식 1a에서, m1 및 n1은 각각 독립적으로 3 내지 5 중 어느 하나의 정수이다.

[0120] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 22 중량%, 구체적으로 0.1 중량% 내지 20 중량%, 구체적으로 0.5 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

[0121] 상기 제1 첨가제의 함량이 0.1 중량% 이상인 경우에 표면 장력을 낮춰 전극에 대한 비수성 전해액의 함침성을 향상시킬 수 있고, 22 중량% 이하, 구체적으로 20 중량% 이하인 경우에 과량의 올리고머 첨가에 따른 저항 증가와 이에 따른 용량 저하 및 리튬 이온의 이동 제한, 예를 들면 이온전도도 감소와 같은 단점을 방지할 수 있다.

[0122] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머의 중량평균분자량(MW)은 반복 단위의 개수에 의해 그 범위를 조절할 수 있으며, 구체적으로 1,000 g/mol 내지 100,000 g/mol, 보다 구체적으로 1,000 g/mol 내지 50,000 g/mol, 더욱 구체적으로 1,000 g/mol 내지 10,000 g/mol 일 수 있다. 바람직하게, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머의 중량평균분자량(MW)은 1,000 g/mol 내지 5,000 g/mol 일 수 있다.

[0123] 상기 올리고머의 중량평균분자량이 상기 범위 내인 경우, 이를 포함하는 비수성 전해액의 기계적 강도를 효과적으로 개선할 수 있다.

[0124] 만약, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머의 중량 평균분자량이 1,000 g/mol 미만이면, 적절한 기계적 강도를 기대할 수 없으며, 보다 많은 중합개시제 사용이 요구되거나, 까다로운 추가 중합 공정이 필요하기 때문에 겔 고분자 전해질 형성 과정이 복잡해지는 단점이 있다. 한편, 중량평균분자량이 100,000 g/mol을 초과하면, 올리고머 물성 자체가 경직(rigid)되고, 전해질 용매와 친화성이 낮아져 용해가 어려워지기 때문에 균일하고 우수한 겔 고분자 전해질 형성을 기대할 수 없다.

[0125] 상기 중량평균분자량은 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography: GPC)를 이용하여 측정할 수 있다. 예컨대, 일정 농도의 샘플 시료를 준비한 후, GPC 측정 시스템 alliance 4 기기를 안정화시킨다. 기기가 안정화되면 기기에 표준 시료와 샘플 시료를 주입하여 크로마토그램을 얻어낸 다음, 분석 방법에 따라 분자량을 산출할 수 있다 (시스템: Alliance 4, 컬럼: Ultrahydrogel linearX2, eluent: 0.1M $NaNO_3$ (pH 7.0 phosphate buffer, flow rate: 0.1 mL/min, temp: 40℃, injection: 100㎕)

[0127] **(5) 제2 첨가제**

[0128] 또한, 본 발명의 비수성 전해액은 과충전 시 비수성 전해액의 저장 특성 및 사이클 특성을 향상시키기 위하여, 탄소수 9 이하의 불소 함유 방향족 화합물, 불포화 결합을 가지는 탄산 에스테르 화합물 및 산무수물 중 적어도 하나 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0129] 구체적으로, 상기 탄소수 9 이하의 불소 함유 방향족 화합물은 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 1,3,5-트리플루오로벤젠, 1,2,3,4-테트라 플루오로벤젠, 1,2,3,5-테트라 플루오로벤젠, 1,2,4,5-테트라 플루오로벤젠, 펜타플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠, 2-플루오로톨루엔, 3-플루오로톨루엔, 4-플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,6-디플루오로톨루엔, 3,4-디플루오로톨루엔, 벤조트리플루오라이드, 2-플루오로벤조 트리플루오리드, 3-플루오로벤조 트리플루오리드, 4-플루오로벤조 트리플루오리드, 3-플루오로-o-자일렌, 4-플루오로-o-자일렌, 2-플루오로-m-자일렌, 5-플루오로-m-자일렌, 2-메틸벤조 트리플루오리드, 3-메틸벤조 트리플루오리드, 4-메틸벤조 트리플루오리드 및 옥타플루오로톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0130] 상기 불소 함유 방향족 화합물은 비수성 전해액 중량을 기준으로 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하, 구체적으로 0.1 중량% 내지 5 중량% 이하로 포함하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 불소 함유 방향족 화합물의 함량이 0.01 중량% 미만인 경우, 과충전 안전성 개선 효과가 미미하고, 10 중량%를 초과하면 과량의 첨가제에 따른 저항 증가로 전지의 충방전시 전해액 내의 부반응이 과도하게 발생할 가능성이 있다.

[0131] 또한, 상기 불포화 결합을 가지는 탄산 에스테르 화합물은 그 구체적인 예로 비닐렌 카보네이트, 메틸 비닐렌 카보네이트, 에틸 비닐렌 카보네이트, 4,5-디메틸비닐렌 카보네이트, 4,5-디에틸 비닐렌 카보네이트, 플루오로 에틸렌 카보네이트 또는 트리플루오로메틸 비닐렌 카보네이트 등의 비닐렌 카보네이트 화합물; 4-비닐 에틸렌 카보네이트, 4-메틸-4-비닐 에틸렌 카보네이트, 4-에틸-4-비닐 에틸렌 카보네이트, 4-n-프로필-4-비닐 에틸렌 카보네이트, 5-메틸-4-비닐 에틸렌 카보네이트, 4,4-디비닐 에틸렌 카보네이트 또는 4,5-디비닐 에틸렌 카보네이트 등의 비닐 에틸렌 카보네이트; 4,4-디메틸-5-메틸렌 에틸렌 카보네이트 또는 4,4-디에틸-5-메틸렌 에틸렌 카보네이트 등의 메틸렌 에틸렌 카보네이트 화합물 등을 적어도 하나 이상 포함할 수 있다. 이 중, 비닐렌 카보네이트, 4-비닐 에틸렌 카보네이트, 4-메틸-4-비닐 에틸렌 카보네이트 또는 4,5-디비닐 에틸렌 카보네이트, 특히 비닐렌 카보네이트 또는 4-비닐 에틸렌 카보네이트가 바람직하며, 이들을 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0132] 상기 불포화 결합을 가지는 고리형 탄산 에스테르 화합물은 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하, 구체적으로 0.1 중량% 내지 5 중량% 이하로 포함하는 것이 바람직하다. 0.01 중량% 미만에서는 사이클 특성 향상 효과가 미미할 수 있으며, 10 중량%를 초과하면, 고온 보존 시에 가스가 발생해 전지의 내압이 상승하는 일이 있다.

[0133] 또한, 상기 산 무수물은 그 대표적인 예로 숙신산 무수물, 글루타르 무수물, 말레산 무수물, 무수시트라콘산, 글루타콘의 무수물, 이타코닉 무수물, 다이글라이콜성 무수물, 시클로헥산디카르복실 무수물, 시클로펜탄테트라카르복실릭 디안히드라이드 및 페닐숙시닉 무수물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 카르복시기의 무수물을 들 수 있다.

[0134] 상기 산 무수물은 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하, 구체적으로 0.1 중량% 내지 5 중량% 이하로 포함하는 것이 바람직하다. 0.01 중량% 미만에서는 사이클 특성 향상 효과가 미미할 수 있으며, 10 중량% 를 초과하면, 전지의 충방전시 비수성 전해액 내의 부반응이 과도하게 발생할 가능성이 있다.

[0136] **(6) 부가적 첨가제**

[0137] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수성 전해액은 저온 고율방전 특성, 고온 안정성, 과충전 방지, 고온 저장 시 팽윤 개선 효과 등을 더욱 향상시키기 위하여, 필요에 따라 전극 표면에 보다 안정한 이온전도성 피막을 형성할 수 있는 부가적 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0138] 상기 부가적 첨가제는 그 대표적인 예로 설톤계 화합물, 설페이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 포스페이트계 화합물, 보레이트계 화합물 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있다.

[0139] 상기 설톤계 화합물은 1,3-프로판 설톤(PS), 1,4-부탄 설톤, 에텐설톤, 1,3-프로펜 설톤(PRS), 1,4-부텐 설톤,

및 1-메틸-1,3-프로펜 설톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있다.

[0140] 상기 설페이트계 화합물은 에틸렌 설페이트(Ethylene Sulfate; Esa), 트리메틸렌설페이트 (Trimethylene sulfate; TMS), 또는 메틸트리메틸렌설페이트 (Methyl trimethylene sulfate; MTMS)을 들 수 있으며, 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.

[0141] 상기 니트릴계 화합물은 숙시노니트릴(SN), 아디포니트릴(Adn), 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 사이클로펜탄 카보니트릴, 사이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 및 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있다.

[0142] 상기 니트릴계 화합물은 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 5중량% 내지 8중량%, 구체적으로 6중량% 내지 8중량%일 수 있다. 상기 비수성 전해액 중에 니트릴계 화합물의 전체 중량이 8중량%를 초과하는 경우, 전극 표면에 형성되는 피막 증가로 저항이 커져, 전지 성능이 열화될 수 있다.

[0143] 상기 포스페이트계 화합물은 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 트리메틸실릴 포스페이트 및 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸) 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.

[0144] 상기 보레이트계 화합물은 테트라페닐보레이트 또는 리튬 옥살릴디플루오로보레이트를 들 수 있으며, 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.

[0145] 상기 리튬염계 화합물은 상기 비수성 전해액에 포함되는 리튬염과 상이한 화합물로서, $LiPO_2F_2$, LiODFB, LiBOB (리튬 비스옥살레이토보레이트($LiB(C_2O_4)_2$) 및 $LiBF_4$로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 3 중량% 이하로 포함할 수 있다.

[0146] 상기 첨가제들은 2 종 이상이 혼합되어 포함될 수 있으며, 첨가제들의 전체 중량은 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 20 중량% 이하, 구체적으로 0.01 내지 20 중량%, 구체적으로 0.1 내지 10 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량% 일 수 있다. 상기 첨가제들의 함량이 20 중량%를 초과하면 전지의 충방전시 비수성 전해액 내의 부반응이 과도하게 발생할 가능성이 있다. 특히, 상기 SEI 막 형성용 첨가제들이 과량으로 첨가될 시에 고온에서 충분히 분해되지 못하여, 상온에서 전해액 내에서 미반응물 또는 석출된 채로 존재하고 있을 수 있다. 이에 따라 이차전지의 수명 또는 저항특성이 저하되는 부반응이 발생될 수 있다.

[0148] **리튬 이차전지**

[0149] 또한, 본 발명에서는 전술한 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

[0150] 상기 리튬 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 게재된 분리막 및 전술한 비수성 전해액을 포함한다.

[0151] 구체적으로, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 선택적으로 개재된 분리막이 순차적으로 적층되어 이루어진 전극조립체에 본 발명의 비수성 전해액을 주입하여 제조할 수 있다. 이때, 전극조립체를 이루는 양극, 음극 및 분리막은 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.

[0152] 상기 본 발명의 리튬 이차전지를 구성하는 양극 및 음극은 통상적인 방법으로 제조되어 사용될 수 있다.

[0154] **(1) 양극**

[0155] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 양극 합제층은 양극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.

[0156] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[0157] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$ 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, $LiCoO_2$ 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, $LiNiO_2$ 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $LiNi_{1-Y}Mn_YO_2$(여기에서, $0<Y<1$), $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$(여기에서, $0<Z<2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $LiNi_{1-Y1}Co_{Y1}O_2$(여기에서, $0<Y1<1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $LiCo_{1-Y2}Mn_{Y2}O_2$(여기에서, $0<Y2<1$), $LiMn_{2-z1}Co_{z1}O_4$(여기에서, $0<Z1<2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $Li(Ni_pCo_qMn_{r1})O_2$(여기에서, $0<p<1$, $0<q<1$, $0<r1<1$, $p+q+r1=1$) 또는 $Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r2})O_4$(여기에서, $0<p1<2$, $0<q1<2$, $0<r2<2$, $p1+q1+r2=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $Li(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r3}M_{S2})O_2$(여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p2, q2, r3 및 s2는 각각 자립적인 원소들의 원자분율로서, $0<p2<1$, $0<q2<1$, $0<r3<1$, $0<s2<1$, $p2+q2+r3+s2=1$이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다.

[0158] 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNiO_2$, 리튬 니켈망간코발트 산화물 (예를 들면 $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$, $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15})O_2$ 및 $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ 등) 등일 수 있다.

[0159] 상기 양극 활물질은 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99.5 중량%, 구체적으로 85 중량% 내지 95 중량%로 포함될 수 있다. 이때, 상기 양극 활물질의 함량이 80 중량% 이하인 경우 에너지 밀도가 낮아져 용량이 저하될 수 있다.

[0160] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 상기 바인더가 1 중량% 미만이면 전극활물질과 집전체와의 접착력이 불충분해질 수 있으며, 30 중량부% 초과하면 접착력은 향상되지만 그만큼 전극활물질의 함량이 감소하여 전지 용량이 낮아질 수 있다.

[0161] 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0162] 또한, 상기 도전재는 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다.

[0163] 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케쳰 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0164] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), 디메틸셀폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 단독 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율, 점도 등을 고려하여 적절하게 조절될 수 있으며, 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 10 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게 20 중량% 내지 60 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[0166] **(2) 음극**

[0167] 또한, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 음극 합제층은 음극 집전체 상에 음극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 슬러리를 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있

다.

[0168] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500㎛의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0169] 또한, 상기 음극활물질은 리튬 금속, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질, 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금, 금속 복합 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 전이 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0170] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질로는, 리튬 이온 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[0171] 상기 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금으로는 Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금이 사용될 수 있다.

[0172] 상기 금속 복합 산화물로는 PbO, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4, Sb_2O_3, Sb_2O_4, Sb_2O_5, GeO, GeO_2, Bi_2O_3, Bi_2O_4, Bi_2O_5, $Li_xFe_2O_3(0\leq x\leq 1)$, $Li_xWO_2(0\leq x\leq 1)$, 및 $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐; $0<x\leq 1$; $1\leq y\leq 3$; $1\leq z\leq 8$) 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용될 수 있다.

[0173] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, $SiO_x(0<x\leq 2)$, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2, Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0174] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.

[0175] 상기 음극 활물질은 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.

[0176] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0177] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0178] 상기 용매는 물 또는 NMP, 알코올 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 75 중량%, 바람직하게 50 중량% 내지 65 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[0180] **(3) 분리막**

[0181] 또한, 상기 분리막은 양 전극의 내부 단락을 차단하고 전해질을 함침하는 역할을 하는 것으로, 고분자 수지, 충진제 및 용매를 혼합하여 분리막 조성물을 제조한 다음, 상기 분리막 조성물을 전극 상부에 직접 코팅 및 건조하여 분리막 필름을 형성하거나, 상기 분리막 조성물을 지지체 상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리된 분리막 필름을 전극 상부에 라미네이션하여 형성할 수 있다.

[0182] 상기 분리막은 통상적으로 사용되는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0183] 이때, 상기 다공성 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 50㎛이고, 기공도는 5 내지 95%일 수 있다. 또한 상기 다공성 분리막의 두께는 일반적으로 5 내지 300㎛ 범위일 수 있다.

[0184] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0186] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0188] **실시예**

[0189] **실시예 1.**

[0190] (비수성 전해액 제조)

[0191] 에틸렌 카보네이트 10g 및 에틸 메틸 카보네이트 86.5g (약 1:11 부피비)을 혼합한 후, $LiPF_6$가 1.5M가 되도록 용해시켜 비수성 유기용매를 제조하였다. 이 후, 상기 비수성 유기용매 96.5g에 첨가제로 화학식 1a로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량: 3,500, m1=3, n1=5) 0.5g 및 비닐렌 카보네이트 3g을 첨가하여 비수성 전해액을 제조하였다.

[0193] (전극조립체 제조)

[0194] 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 양극 활물질로 ($LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$; NCM), 도전재 (카본 블랙) 및 바인더 (폴리비닐리덴플루오라이드; PVDF)를 94:3:3 중량 비율로 첨가하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 두께가 20㎛ 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)로 압연하여 양극을 제조하였다.

[0195] 용매인 NMP에 음극 활물질(탄소 분말), 도전재 (카본 블랙) 및 바인더 (폴리비닐리덴플루오라이드; PVDF)를 96:1:3 중량 비율로 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 두께가 10㎛의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)로 압연하여 음극을 제조하였다.

[0196] 상기 양극, 음극 및 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 (PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막을 순차적으로

적층하여 전극조립체를 제조하였다.

[0198] (이차전지 제조)

[0199] 전지 케이스 내에 상기 조립된 전극조립체를 수납하여 2Ah 용량의 스택셀 (바이셀(A type + C type, 7 스택, 가로×세로×높이=38×37×59 사이즈 셀)을 제조하였다. 상기 비수성 전해액을 스택셀에 주입한 후 3일 동안 상온에서 저장하고, 45℃에서 1C rate로 3시간 동안 3V의 전압으로 SOC 50%까지 충전하여 포메이션 한 다음, 60℃에서 24시간 동안 저장하여 열경화하였다. 이어서, 탈기 및 핫 프레스 공정을 실시하여 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0201] **실시예 2.**

[0202] 비수성 유기용매 제조 시에, $LiPF_6$가 2.0M 가 되도록 용해하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0204] **실시예 3.**

[0205] 비수성 유기용매 제조 시에, $LiPF_6$가 2.5M 가 되도록 용해하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0207] **실시예 4.**

[0208] 비수성 유기용매 제조 시에, $LiPF_6$가 3.0M 가 되도록 용해하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0210] **실시예 5.**

[0211] 에틸렌 카보네이트 10g 및 에틸 메틸 카보네이트 67g (약 1:8.8 부피비)을 혼합한 후, $LiPF_6$가 1.5M 농도가 되도록 용해시켜 비수성 유기용매를 제조하였다. 이후, 상기 비수성 유기용매 77g에 첨가제로 화학식 1a로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량: 3,500, m1=3, n1=5) 20g 및 비닐렌 카보네이트 3g을 첨가하여 비수성 전해액을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0213] **실시예 6.**

[0214] 에틸렌 카보네이트 5g 및 에틸 메틸 카보네이트 91.5g을 혼합한 후, $LiPF_6$가 1.5M 농도가 되도록 용해시켜 비수성 유기용매를 제조하였다. 이 후, 상기 비수성 유기용매 96.5g에 첨가제로 화학식 1a로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량: 3,500, m1=3, n1=5) 0.5g 및 비닐렌 카보네이트 3g을 첨가하여 비수성 전해액을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0216] **실시예 7.**

[0217] 에틸렌 카보네이트 10g 및 에틸 메틸 카보네이트 86.5g을 혼합한 후, $LiPF_6$가 1.5M 농도가 되도록 용해시켜 비수성 유기용매를 제조하였다. 이 후, 상기 비수성 유기용매 96.5g에 첨가제로 화학식 1a로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량: 3,500, m1=3, n1=5) 0.5g 및 비닐렌 카보네이트 3g을 첨가하여 비수성 전해액을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0219] **실시예 8.**

[0220] 에틸렌 카보네이트 1g 및 에틸 메틸 카보네이트 95.9g을 혼합한 후, $LiPF_6$가 1.5M 농도가 되도록 용해시켜 비수성 유기용매를 제조하였다. 이 후, 상기 비수성 유기용매 96.9g에 첨가제로 화학식 1a로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량: 3,500, m1=3, n1=5) 0.1g 및 비닐렌 카보네이트 3g을 첨가하여 비수성 전해액을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0222] **실시예 9.**

[0223] 에틸렌 카보네이트 3g 및 에틸 메틸 카보네이트 84g을 혼합한 후, $LiPF_6$가 1.5M 농도가 되도록 용해시켜 비수성 유기용매를 제조하였다. 이 후, 상기 비수성 유기용매 87g에 첨가제로 화학식 1a로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량: 3,500, m1=3, n1=5) 10g 및 비닐렌 카보네이트 3g을 첨가하여 비수성 전해액을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0225] **실시예 10.**

[0226] 에틸렌 카보네이트 3g 및 에틸 메틸 카보네이트 93.5g을 혼합한 후, $LiPF_6$가 1.5M 농도가 되도록 용해시켜 비수성 유기용매를 제조하였다. 이 후, 상기 비수성 유기용매 96.5g에 첨가제로 화학식 1a로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량: 3,500, m1=3, n1=5) 0.5g 및 비닐렌 카보네이트 3g을 첨가하여 비수성 전해액을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0228] **실시예 11.**

[0229] 에틸렌 카보네이트 12g 및 에틸 메틸 카보네이트 75g을 혼합한 후, $LiPF_6$가 1.5M 농도가 되도록 용해시켜 비수성 유기용매를 제조하였다. 이 후, 상기 비수성 유기용매 87g에 첨가제로 화학식 1a로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량: 3,500, m1=3, n1=5) 10g 및 비닐렌 카보네이트 3g을 첨가하여 비수성 전해액을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0231] **실시예 12.**

[0232] 에틸렌 카보네이트 10g 및 에틸 메틸 카보네이트 62g을 혼합한 후, $LiPF_6$가 1.5M 농도가 되도록 용해시켜 비수성 유기용매를 제조하였다. 이 후, 상기 비수성 유기용매 72g에 첨가제로 화학식 1a로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량: 3,500, m1=3, n1=5) 25g 및 비닐렌 카보네이트 3g을 첨가하여 비수성 전해액을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0234] **비교예 1.**

[0235] 에틸렌 카보네이트 10g 및 에틸 메틸 카보네이트 86.5g (약 1:11 부피비)을 혼합한 후, $LiPF_6$가 3.5M 가 되도록 용해하여 비수성 전해액을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0237] **비교예 2.**

[0238] 에틸렌 카보네이트 20g 및 에틸 메틸 카보네이트 76.5g을 혼합한 후, $LiPF_6$가 1.5M 농도가 되도록 용해시켜 비수성 유기용매를 제조하였다. 이 후, 상기 비수성 유기용매 96.5g에 첨가제로 화학식 1a로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량: 3,500, m1=3, n1=5) 0.5g 및 비닐렌 카보네이트 3g을 첨가하여 비수성 전해액을 제조하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0240] **비교예 3.**

[0241] 에틸렌 카보네이트 15g 및 에틸 메틸 카보네이트 62g을 혼합한 후, $LiPF_6$가 1.5M 농도가 되도록 용해시켜 비수성 유기용매를 제조하였다. 이 후, 상기 비수성 유기용매 77g에 첨가제로 화학식 1a로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량: 3,500, m1=3, n1=5) 20g 및 비닐렌 카보네이트 3g을 첨가하여 비수성 전해액을 제조하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0243] **비교예 4.**

[0244] 에틸렌 카보네이트 10g 및 에틸 메틸 카보네이트 87g을 혼합한 후, $LiPF_6$가 1.5M 농도가 되도록 용해시켜 비수성 유기용매를 제조하였다. 이 후, 상기 비수성 유기용매 97g에 첨가제로 비닐렌 카보네이트 3g을 첨가하여 비수성 전해액을 제조하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0246] **비교예 5.**

[0247] 에틸렌 카보네이트 20g 및 에틸 메틸 카보네이트 62g (약 2:8 부피비)을 혼합한 후, $LiPF_6$가 1.5M 농도가 되도록 용해시켜 비수성 유기용매를 제조하였다. 이 후, 상기 비수성 유기용매 82g에 첨가제로 화학식 1a로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량: 3,500, m1=3, n1=5) 15g 및 비닐렌 카보네이트 3g을 첨가하여 비수성 전해액을 제조하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 마찬가지의 방법으로 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

표 1

[0249]

실시예	리튬염		제1 유기용매 (EC)	제2 유기용매		화학식 1a의 올리고머	제3 첨가제	
	농도	종류	첨가량(g)	화합물	첨가량 (g)	첨가량(g)	화합물	첨가량 (g)
실시예 1	1.5M	$LiPF_6$	10	EMC	86.5	0.5	VC	3
실시예 2	2.0M	$LiPF_6$	10	EMC	86.5	0.5	VC	3
실시예 3	2.5M	$LiPF_6$	10	EMC	86.5	0.5	VC	3
실시예 4	3.0M	$LiPF_6$	10	EMC	86.5	0.5	VC	3
실시예 5	1.5M	$LiPF_6$	10	EMC	67.0	20	VC	3
실시예 6	1.5M	$LiPF_6$	5	EMC	91.5	0.5	VC	3
실시예 7	1.5M	$LiPF_6$	10	DMC	86.5	0.5	VC	3
실시예 8	1.5M	$LiPF_6$	1	EMC	95.9	0.1	VC	3
실시예 9	1.5M	$LiPF_6$	3	EMC	84	10	VC	3
실시예 10	1.5M	$LiPF_6$	3	EMC	93.5	0.5	VC	3
실시예 11	1.5M	$LiPF_6$	12	EMC	75.0	10	VC	3
실시예 12	1.5M	$LiPF_6$	10	EMC	62.0	25	VC	3
비교예 1	3.5M	$LiPF_6$	10	EMC	86.5	0.5	VC	3
비교예 2	1.5M	$LiPF_6$	20	EMC	76.5	0.5	VC	3
비교예 3	1.5M	$LiPF_6$	15	EMC	62	20	VC	3
비교예 4	1.5M	$LiPF_6$	10	EMC	87	-	VC	3

비교예 5	1.5M	$LiPF_6$	20	EMC	62	15	VC	3

[0251] **실험예**

[0252] **실험예 1: 고온 저장 시 두께 변화율 평가**

[0253] 상기 실시예 1 내지 12에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 4에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 0.33C로 4.2V까지 만충전(SOC 100%)한 다음, 60℃ 에서 10 주간 보관한 후, 0 주 대비 증가한 부피 증가율(두께 변화율)을 측정하였다.

[0254] 상기 부피 증가율은 Two-pls社, TWD-150DM 장비를 이용하여 25℃에서 에탄올로 채워진 볼(bowl)에 고온 보관 전 리튬 이차전지의 넣고 초기 부피를 측정하고, 고온에서 10 주간 보관한 후의 리튬 이차전지를 넣고, 상승한 에탄올의 부피로부터 0 주 대비 증가한 리튬 이차전지의 부피를 산출하였다. 그 결과를 백분율(%)로 계산하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0255]

	60℃ 저장 10주 후 부피 증가율(%)
실시예 1	3.5
실시예 2	3.7
실시예 3	4.1
실시예 4	5.3
실시예 5	3.1
실시예 6	3.2
실시예 7	7.5
실시예 8	8.2
실시예 9	4.8
실시예 10	5.1
실시예 11	4.0
실시예 12	2.9
비교예 1	10.6
비교예 2	22.7
비교예 3	21.5
비교예 4	30.7

[0257] 상기 표 2를 살펴보면, 본 발명의 비수성 전해액을 구비한 실시예 1 내지 12에서 제조된 리튬 이차전지의 경우 고온 저장 후 부피 증가율이 8.2% 이하인 것을 알 수 있다. 특히, 올리고머 함량이 높고 에틸렌 카보네이트 함량이 높은 실시예 12의 이차전지의 경우, 음극 표면에 견고한 피막이 형성되어 부피 증가율은 2.9%로 가장 낮은 것을 알 수 있다.

[0258] 반면에, 리튬염의 농도가 높은 비수성 전해액을 구비한 비교예 1의 리튬 이차전지와 에틸렌 카보네이트 함량이 높은 비수성 전해액을 구비한 비교예 2 및 3의 리튬 이차전지의 고온 저장 후 부피 증가율은 10.6% 이상으로 본 발명의 실시예 1 내지 12의 리튬 이차전지에 비하여 크게 증가한 것을 알 수 있다. 특히, 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하지 않는 비교예 4의 리튬 이차전지의 고온 저장 후 부피 증가율은 30.7%로, 본 발명의 실시예 1 내지 12의 리튬 이차전지에 대비 크게 열위한 것을 알 수 있다.

[0260] **실험예 2. 방전 용량 평가**

[0261] 상기 실시예 1 내지 12에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1, 4 및 5에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 0.33C rate로 4.2V까지 정전류-정전압 조건으로 만충전하고, SOC 50%를 맞춰준 다음, 2.5C rate 조건으로 10초간 방전하여 초기 방전 용량을 측정하였다. 상기 충방전을 1 사이클로 하여 3 사이클을 수행한 다음, 3 사이클 후의 방

전 용량을 측정하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 상기 방전 용량은 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정하였다.

표 3

[0262]

	0.33C 방전 용량 (mAh)
실시예 1	2010
실시예 2	1995
실시예 3	1982
실시예 4	1963
실시예 5	1927
실시예 6	2001
실시예 7	2023
실시예 8	1890
실시예 9	1931
실시예 10	1923
실시예 11	1920
실시예 12	1830
비교예 1	1720
비교예 4	1620
비교예 5	1592

[0264] 상기 표 3을 살펴보면, 본 발명의 비수성 전해액을 구비한 실시예 1 내지 12에서 제조된 리튬 이차전지의 경우 3 사이클 후의 방전 용량이 대부분 1830 mAh 이상인 것을 알 수 있다.

[0265] 반면에, 리튬염의 농도가 높은 비수성 전해액을 구비한 비교예 1의 리튬 이차전지와 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하지 않는 비교예 4의 리튬 이차전지 및 에틸렌 카보네이트 함량이 높은 비수성 전해액을 구비한 비교예 5의 리튬 이차전지의 3 사이클 후의 방전 용량은 본 발명의 실시예 1 내지 11의 리튬 이차전지에 비하여 크게 열위한 것을 알 수 있다.

[0266] 한편, 화학식 1로 표시되는 올리고머의 함량이 많은 비수성 전해액을 구비한 실시예 12의 이차전지의 3 사이클 후의 방전 용량은 1830 mAh로 올리고머가 20 중량% 함유된 실시예 5에서 제조된 리튬 이차전지에 비하여 감소된 것을 알 수 있다.

[0268] **실험예 3. 상온 (25℃)에서의 저항 특성 평가**

[0269] 상기 실시예 1 내지 12에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 및 비교예 3 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 0.33C rate로 4.2V까지 정전류-정전압 조건으로 만충전하고, SOC 50%를 맞춰준 다음, 2.5C rate 조건으로 10초간 초기 방전시켰을 때 나타나는 전압 강하를 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정하였다. 얻어진 전압 강하량을 통해 각각의 셀에 대한 저항을 측정하고, 이를 하기 표 4에 기재하였다.

표 4

[0270]

	25℃ 2.5C, 10 sec 저항 (mohm)
실시예 1	38.6
실시예 2	39.2
실시예 3	39.8
실시예 4	41.2
실시예 5	43.5
실시예 6	38.9
실시예 7	37.1
실시예 8	44.5
실시예 9	43.1
실시예 10	43.4

실시예 11	43.5
실시예 12	46.1
비교예 1	46.5
비교예 3	49.5
비교예 4	52.6
비교예 5	55.1

[0272] 상기 표 4를 살펴보면, 본 발명의 비수성 전해액을 구비한 실시예 1 내지 11에서 제조된 리튬 이차전지의 저항 값을 확인해 보면, 43.5 mohm 이하로 낮은 반면에, 리튬염의 농도가 높은 비수성 전해액을 구비한 비교예 1의 리튬 이차전지와 에틸렌 카보네이트 함량이 높은 비수성 전해액을 구비한 비교예 3 및 5의 리튬 이차전지 및 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하지 않는 비교예 4의 리튬 이차전지의 저항 값은 대부분 46.5 mohm 이상 크게 증가한 것을 알 수 있다.

[0273] 한편, 화학식 1로 표시되는 올리고머가 과량 함유된 비수성 전해액을 구비한 실시예 12의 리튬 이차전지의 경우, 저항값이 46.1 mohm으로 실시예 1 내지 11에서 제조된 리튬 이차전지에 비하여 증가한 것을 알 수 있다.

[0275] **실험예 4. 저온 (-10℃)에서의 저항 특성 평가**

[0276] 상기 실시예 1 내지 12에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 4에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 0.33C rate로 4.2V까지 정전류-정전압 조건으로 만충전하고, SOC 50%를 맞춰준 다음, 2.5C rate 조건으로 10초간 방전하여 충방전을 수행하였다.

[0277] 그런 다음, -10℃ 조건으로 3 시간 동안 에이징한 후, SOC 50% (약 3.67V) 상태에서 2.5C rate로 10초간 방전시켰을 때 나타나는 전압 강하를 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정하였다. 얻어진 전압 강하량을 통해 각각의 셀에 대한 저항을 측정하고, 이를 하기 표 5에 기재하였다.

표 5

[0278]

	-10℃ 2.5C, 10 sec 저항 (mohm)
실시예 1	90.1
실시예 2	95.3
실시예 3	101.5
실시예 4	120.5
실시예 5	99.4
실시예 6	91.3
실시예 7	150.3
실시예 8	149.5
실시예 9	151.4
실시예 10	152.2
실시예 11	153.5
실시예 12	160.2
비교예 1	170.5
비교예 2	264.2
비교예 3	312.4
비교예 4	351.2

[0280] 상기 표 5를 살펴보면, 본 발명의 비수성 전해액을 구비한 실시예 1 내지 12에서 제조된 리튬 이차전지의 저항 값을 확인해 보면, 저온에서의 저항값이 약 160.2 mohm 이하인 반면에, 리튬염의 농도가 높은 비수성 전해액을 구비한 비교예 1의 리튬 이차전지와 에틸렌 카보네이트 함량이 높은 비수성 전해액을 구비한 비교예 2 및 3의 리튬 이차전지와, 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하지 않는 비교예 4의 리튬 이차전지의 저항값은 대부분 170.5 mohm 이상 크게 증가한 것을 알 수 있다.

[0281] 한편, 화학식 1로 표시되는 올리고머가 과량 함유된 비수성 전해액을 구비한 실시예 12의 리튬 이차전지의 경우, 저항값이 160.2 mohm으로 실시예 1 내지 11에서 제조된 리튬 이차전지에 비하여 증가한 것을 알 수 있다.

[0283] **실험예 5: 사이클 수명 특성 평가 실험**

[0284] 상기 실시예 1 내지 11에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 4에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 0.33C rate로 4.2V까지 정전류 조건으로 충전하고, 4.2V의 정전압으로 충전하여 충전 전류가 0.275 mA가 되면 충전을 종료한 후, 10분간 방치하고 0.5C rate로 3.0V가 될 때까지 정전류로 방전하는 것을 1 사이클로 하여 300 사이클 충방전을 실시하였다. 이때, 1 사이클 후의 방전 용량 및 300번째 사이클 후의 방전 용량을 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정하였고, 용량 유지율을 계산하여 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

[0285]

	300^{th} 용량 유지율 (%)
실시예 1	85.2
실시예 2	82.3
실시예 3	79
실시예 4	75.2
실시예 5	72.6
실시예 6	79.7
실시예 7	82
실시예 8	78.5
실시예 9	77.1
실시예 10	71.9
실시예 11	77.5
실시예 12	67.2
비교예 1	68.1
비교예 2	65.8
비교예 3	58.4
비교예 4	51.2

[0287] 상기 표 6에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 비수성 전해액을 구비한 실시예 1 내지 11에서 제조된 리튬 이차전지는 300회 사이클 수행 후 용량 유지율(%)이 71.9% 이상인 것을 알 수 있다.

[0288] 반면에, 리튬염의 농도가 높은 비수성 전해액을 구비한 비교예 1의 리튬 이차전지와 에틸렌 카보네이트 함량이 높은 비수성 전해액을 구비한 비교예 2 및 3의 리튬 이차전지와, 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하지 않는 비교예 4의 리튬 이차전지의 300회 사이클 수행 후 용량 유지율은 대부분 68.1% 이하로 크게 감소한 것을 알 수 있다.

[0289] 한편, 화학식 1로 표시되는 올리고머가 과량 함유된 비수성 전해액을 구비한 실시예 12의 리튬 이차전지의 경우, 300회 사이클 수행 후 용량 유지율이 67.2%로 실시예 1 내지 11의 이차전지에 비하여 감소한 것을 알 수 있다.

[0290] 즉, 실시예 12의 이차전지의 경우, 화학식 1로 표시되는 올리고머를 과량 함유한 비수성 전해액을 구비함에 따라, 고온 저장 시 두께 변화율, 방전 용량 및 상온 (25℃) 및 저온 (-10℃)에서의 저항 평가는 비교예 1 내지 4의 이차전지 대비 개선된 반면에, 사이클 수명 특성이 비교예 1의 이차전지에 비하여 저하된 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터, 본 발명의 비수성 전해액은 화학식 1로 표시되는 올리고머를 20 중량% 이하로 포함되는 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있다.